

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 平4-66173

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)3月2日  
B 05 D 7/14 1 0 1 Z 8720-4D  
7/24 3 0 2 Z 8720-4D  
8720-4D※  
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐熱性プレコート金属板およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-177489  
⑰ 出 願 平2(1990)7月6日

⑱ 発 明 者 金 井 洋 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内  
⑲ 発 明 者 岡 聖 二 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内  
⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
㉑ 出 願 人 日鐵建材工業株式会社 東京都中央区銀座7丁目16番3号  
㉒ 出 願 人 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号  
㉓ 代 理 人 弁理士 井上 雅生  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性プレコート金属板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム合金板又はアルミニウム板上に下記のA、Bを必須成分とする層が形成されており、さらにその層の上にS原子を含有する耐熱性樹脂層が形成されていることを特徴とする耐熱性プレコート金属板。

A: チタニウム又はジルコニウムの元素化合物からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

B: アミノ基、エポキシ基、又はメルカプト基を有するシランカップリング剤からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

(2) 下記のA、Bを必須成分とする耐熱性を有するシランカップリング剤からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のものを塗布・乾燥後、その上にS原子を含有する耐熱性樹脂を塗布・乾燥することによって得られる耐熱性プレ

コート金属板の製造方法。

A: チタニウム又はジルコニウムの元素化合物からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

B: アミノ基、エポキシ基、又はメルカプト基を有するシランカップリング剤からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は家電製品、自動車、自動車等に用いられる耐熱性及び耐腐食性に優れたプレコート金属板及びその製造方法に関する。

従来の技術

従来、ポリエーテルサルホン樹脂(以下PEと書く)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(以下PPSと書く)、ポリアミドイミド樹脂(以下PAIと書く)、あるいはシリコン樹脂は、耐熱性、耐腐食性に優れているため、電機で、あるいはその他の耐熱性樹脂と混合したもの、プレコート

## 特開平4-66173(2)

金属板用塗料として耐熱性塗料に広く用いられている。この耐熱性を目的とする用途の塗料板としては、ステンレス鋼板、アルミメッキ鋼板、アルミニウム板、ティンフリースチール板などが用いられている。

しかし、これらを塗料板とする塗料金属板は、塗料の一次あるいは二次の密着性が必ずしも充分ではなく、従って、これらの密着性を改善するために、

(1) クロム酸処理、リン酸クロム酸処理、複合酸化処理などの前処理を施す(例えば、特開昭53-191787号、特開平2-92500号、及び特開平1-297004号)。

(2) 金属板表面を物理的に研削する。

等の方法がとられてきた。

発明が解決しようとする課題

しかし、上述した(1)(2)の方法では一次密着性は改善されるが、二次密着性が不十分であり、さらに前処理の施されていない(2)の方法においては耐水性も著しく低下する。

本発明等の課題にも含まれており、金属板表面のニッパリング効果を増進させることによって塗料の密着性の向上に寄与している(特公昭60-22067号)。

本発明は、これらの課題の技術に基づき、前記課題を解決するための最善案を定めて定し得たものである。

すなわち、第一は、アルミメッキ金属板又はアルミニウム板上に下記のア、Bを必須成分とする層が形成されていて、さらにその層の上にS原子を含有する耐熱性樹脂層が形成されていることを特徴とする耐熱性プレコート金属板であり、第二は、同じく下記のア、Bを必須成分とする処理液をアルミメッキ金属板又はアルミニウム板表面に塗布・乾燥後、その上にS原子を含有する耐熱性樹脂を塗布・焼付けすることを特徴とする上記第一の発明である耐熱性プレコート金属板の製造方法である。ただし、

A:チタニウム又はジルコニウムの非還元化合物からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

本発明は、これらの問題を解決し、優れた耐熱性、密着性をもつプレコート金属板及びその製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

シランカップリング剤は、ガラスや金属板等の無機質と結合する官能基としてのOR基(メトキシ基、エトキシ基等)が加水分解を受け、無機質表面と酸素結合(M-O-Si)をつくる一方、特定の官能基(ビニル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基等)が有機官能基をもつ樹脂や有機質と反応することによって無機質と有機質の架橋を行うとされている。

例えばガラス繊維強化プラスチックの分野では、ガラス繊維の表面をシランカップリング剤で処理することによって繊維とプラスチックとの間の架橋を行ない、強度を高めるなどの技術がすでに開示されている(Joyeal of Colloid and Interface, Vol. 88, No.1, March 1982)。

一方、弗素化合物は従来の塗料前処理であるリン酸処理、リン酸処理、ニッパリング処理

B:アミノ基、エポキシ基、又はメルカプト基を有するシランカップリング剤からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

である。

以下本発明を作用とともに詳細に説明する。

作用

本発明者は、耐熱性プレコート金属板の密着性向上のために、シランカップリング剤に弗素イオンを含有させたものを用いることを考え、実験を行った。その結果、特定の金属板表面に特定のシランカップリング剤に弗素イオンを含有した層を形成し、さらにその上に特定の樹脂層を形成すると预期的に密着性が向上することを見いだした。すなわち、アルミメッキ金属板もしくはアルミニウム板の上に、アミノ基、エポキシ基、又はメルカプト基を有するシランカップリング剤に弗素イオンを含有させたものを用い、その上にS原子を含有する塗料を塗布・焼付けした塗料板は優れた密着性、耐熱性を有す

## 特開平4-66173(3)

ることを見いでして、本発明を元はした。

ここで、アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 $N-(2\text{-アミノエチル})$   $\gamma$ -アミノプロピル・メチルジメトキシシラン、 $N-(2\text{-アミノエチル})$   $\gamma$ -アミノプロピル・トリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル・トリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル・メチルジメトキシシラン、 $\alpha-(3,4\text{-エポキシシクロヘキシル})$  エタルトリメトキシシラン、また、メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -メルカプトプロピル・トリメトキシシランがある。

一方、希土イオンを導入させるために用いるタタニウム、ジルコニウムの希土化合物としては、タタン希土水酸化物、タタン希土アミン、ジルコニウム希土水酸化物、ジルコニウム希土アミン等があり、また、タタニウムまたはジルコニウムの金属、酸化物、水酸化物、炭酸アンモニウム塩、あるいは

有機化合物を希土と反応させ、タタニウムまたはジルコニウムの希土化合物として水酸化させて使用することもできる。

本発明の方法における表面処理液中のシランカップリング剤の濃度は、 $0.5 \sim 100\text{g/l}$ 、好ましくは、 $1 \sim 50\text{g/l}$ である。 $0.5\text{g/l}$ 未満では、シランカップリング剤の効果が認められなくなり、 $100\text{g/l}$ を超えるとシランカップリング剤の効果をそれ以上向上させることは期待できず、しかも経済的ではない。第二成分であるタタニウム又はジルコニウムの希土化合物の濃度は、タタニウム又はジルコニウム換算で $0.01 \sim 5\text{g/l}$ 、好ましくは $0.01 \sim 1.0\text{g/l}$ である。 $0.01\text{g/l}$ 未満ではタタニウムまたはジルコニウムの希土化合物の効果は認められなくなり、 $5\text{g/l}$ を超えるとシランカップリング剤の場合と同様に経済的ではない。シランカップリング剤とタタニウム又はジルコニウムの希土化合物との比率は $(10 \sim 200):1$  (タタニウム又はジルコニウム換算値)、好ましくは $(20 \sim 100):1$ である。

また、この表面処理液は水溶液で、必要に応じてシランカップリング剤の水中における可溶性、安定化剤としてメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類を添加する。なお、この表面処理液を塗布したときのシランカップリング剤の付着量は $10 \sim 300\text{mg/m}^2$ の範囲である。

さらに、シランカップリング剤についても、また、希土化合物についても2種以上混合することができ、その混合の割合は特に限定するものではない。

以上述べてきた処理液の塗布方法としては、ロールコーティング、スプレー、ディッピング等の方法を採用可能で、乾燥は有機溶剤及び水を蒸発させることができれば十分で、常温 $\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で乾燥を行う。乾燥方法は特に限定されるものでなく、大気中に設置した熱風炉での乾燥や真空乾燥炉での乾燥などの適当な方法を選択すればよい。

次に、S原子を含有した耐熱性樹脂としてはPES、PPSなどであり、これらは単独でも他の樹脂と

混合して使用してもよい。混合する樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂(PFTE)や四フッ化メチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)等のフッ化オレフィン系樹脂があり、この場合は耐燃性・耐熱性に加え優れた耐熱性、潤滑性を付与することができる。また、耐燃性・耐熱性のみ要求されるのであれば、FAI等がある。S原子を含有した樹脂とそれに混合する樹脂との配合比は目的に応じて調整するのが好ましい。

塗料は、スプレー、ロールコート、フローコート等のいずれの塗装方法でも適用でき、乾燥温度は通常 $70 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲にあるように塗布するのが、耐熱性、耐食性、加工性の点から好ましい(特開昭58-101752号)。また、塗付け硬化条件は、樹脂の性質や要求性能によって決められ、板厚 $150 \sim 500^\circ\text{C}$ で20 $\sim$ 300秒とするのが一般的である。

実施例

例1(その1)及び(その2)に、各組成表

## 特開平4-66173 (4)

体に基づきバーコーターにて塗布を行った時のサンプルの性能試験結果を一覧表として記した。ここではアルミノック鋼板またはアルミニウム板を基材として用いた。まず、前アルカリ脱脂による表面処理を行った。そのあと、前処理として後述のいずれかの処理液に5秒間浸漬した後ロール張りを行い、120℃の暖風で30秒間乾燥を行った。次に、表に記載した各種塗料を乾燥膜厚が10~12μmとなるように塗布し、板温270℃で焼付けを行った。

この時の前処理したシランカップリング剤と希釈化合物の混合比率は20:1で、シランカップリング剤の付着量は20mg/m<sup>2</sup>とし、2種類のシランカップリング剤を混合する場合、あるいは2種類の希釈化合物どうしを混合する場合の混合比率は1:1とした。

なお、第1表中の前処理処理液は下記の通りである。

処理液A : 3-アミノプロピル・トリエトキシシラン+ジルコン希釈水溶液

処理液B : 3-グリンドキシアプロピル・トリメトキシシラン+チタン希釈アノセン

処理液C : 3-メチルカプトプロピル・トリメトキシシラン+ジルコン希釈水溶液+チタン希釈水溶液

処理液D : 3-メチルカプトプロピル・トリメトキシシラン+3-グリンドキシアプロピル・メチルジメトキシシラン+ジルコン希釈アノセン

研磨 : 任意3M細粒度研磨ナイロンタワシにて金属板表面を軽く研磨

クロマト : 日本バーカフイグング製プレコート用布製クロマト処理「ZM-R1415A、付着量20mg/m<sup>2</sup>」

結果は、希釈化合物を含有したシランカップリング剤を塗布したものは密着性、耐熱性、耐水性ともに優れている(実施例1~24)が、前処理にクロマトを用いた場合及び研磨を施した場合は二次密着性が悪く、研磨に関してはさらに耐水性が非常に悪いことがわかる(比較例1、2、4、5、7、8、10)。また、前処理の場合は密着性

が低い上、耐水性も非常に悪い(比較例3、6、9)。

なお、第1表に示した物性の試験方法は次の通りである。

まず、50mm×50mmの試験を切り出す。この試験を次の①~④の3ケースについて、下記(1)~(3)の3評価項目を試験し、加えて(4)の耐水性を試験した。

①一次密着性 : 試験板に何等干を加えていない状態で試験。

②二次密着性 : 沸騰水中に2時間浸漬した後試験。

③耐熱性 : 300℃雰囲気中に200時間加熱した後試験。

(1) 基盤目エリクセン : MTカーターにて、試験板に100個の基盤目をカットし、エリクセン試験機にて、7mm押し出し後テーピングし、剥離状態を評価する。

評価基準 :  
○ : 全く剥離が認められない。  
△ : 100個中1個以上3個未満の剥離が発生する。  
× : 100個中3個以上の剥離が発生する。

(2) デュガン耐熱 : 1/2"の鋼球の下にサンプルを置き、その上に500gのおもりを50cmの高さから落として、テーピングして、剥離状況を凹凸品両面に対して評価する。

評価基準 :  
○ : 全く剥離が認められない。  
△ : 若干の剥離が認められる。  
× : 完全に剥離する。

(3) 折り曲げ : サンプルと同板厚の板を0枚及び2枚挟んで、180度曲げ試験を行い、曲げ部をテーピングして、剥離状態を評価する。

評価基準 :  
○ : 全く剥離が認められない。  
△ : 若干の剥離が認められる。  
× : 完全に剥離する。

(4) 耐水性 : 48℃、98%RHの雰囲気中にサンプルを240時間放置し、評価部の外観を評価する。

評価基準 :  
○ : 異常なし  
× : ブリスター等の異常が見られる。

特開平4-66173(5)

第1表 (その1)																
材料名	形状	寸法	材質	加工	温度	試験項目										備考
						引張	圧縮	引張	圧縮	引張	圧縮	引張	圧縮	引張	圧縮	
PPS	丸	30φ	11	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			1	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			2	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			3	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			4	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			5	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			6	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			7	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			8	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			9	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			10	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			11	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			12	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			13	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			14	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			15	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			16	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			17	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			18	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			19	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			20	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			21	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			22	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			23	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			24	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			25	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			26	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			27	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			28	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			29	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			30	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

第1表 (その2)																		
材料名	形状	寸法	材質	試験温度	引張試験(標準)						圧縮試験(標準)						試験日	試験者
					試験方法	試験速度	試験温度	試験時間	試験結果	試験結果	試験方法	試験速度	試験温度	試験時間	試験結果	試験結果		
PPS	丸	30φ	12	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	11	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	10	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	9	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	8	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	7	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	6	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	5	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	4	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	3	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	2	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	1	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
PPS	丸	30φ	0	AL77	270℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

特開平4-60173(6)

発明の効果

本発明により得られた鋼板はプレコート鋼板  
は耐腐蝕性に加え、優れた密着性を有している。

代理人弁護士 河上 肇 氏

第1頁の続き

⑤Int. Cl.

B 32 B 15/08

識別記号

C  
K

庁内整理番号

7148-4F  
7148-4F

④発明者 川 端

仲 一

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社常陸製鐵所  
内

⑤発明者 山 口

隆 則

東京都大田区仲池上2-14-12 日本パーカライジング株  
式会社東京事業部技術センター内